

L6 ANSWER 2 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

*
Full-text

AN 1271285993 HCA
TI Waterless lithographic printing plate precursor having increased
elasticity
IN Suezawa, Mitsuru; Kokuni, Masahiro; Ikeda, Norimasa
PA Toray Industries, Inc., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 17 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 09230585	A2	19970905	JP 1996-5912	19960117
PRAI	JP 1995-15190		19950201		
	JP 1995-335107		19951222		

AB The plate precursor comprises at least a photodimerization-type presensitized layer and a silicone rubber layer on a substrate, wherein the photodimerization-type layer has the following stretch properties after the exposure: (1) the initial modulus of elasticity 5-75 kgf/mm²; and preferably (2) the breakage elongation .gtoreq. 10 %. The plate precursor provided excellent image reprodn. and printability because of the increased elasticity.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230585

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 4		G 0 3 F 7/00	5 0 4
7/027	5 0 4		7/027	5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-5912
(22) 出願日 平成8年(1996)1月17日
(31) 優先権主張番号 特願平7-15190
(32) 優先日 平7(1995)2月1日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平7-335107
(32) 優先日 平7(1995)12月22日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 末沢 滋
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 小國 昌宏
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 池田 憲正
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 水なし平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】 光二量化型感光層を有する水なし平版印刷版原版において、露光後の該光二量化型感光層を柔軟化することにより、画像再現性に優れ、高い耐刷性を有する印刷版を得る。

【解決手段】 基板上に少なくとも光二量化型感光層、シリコーンゴム層をこの順に積層してなる水なし平版印刷版原版において、該光二量化型感光層の露光後の引張特性が

(1) 初期弾性率 : 5~7.5 kgf/mm²、好ましくは

(2) 破断伸び度 : 10%以上

の特性を有することを特徴とする水なし平版印刷版原版である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に少なくとも光二重化型感光層及びシリコーンゴム層をこの順に積層してなる水なし平版印刷版原版において、該光二重化型感光層の露光後の引張特性が

(1) 初期弾性率 E : $5 \sim 7.5 \text{ kgf/mm}^2$

の特性を有することを特徴とする水なし平版印刷版原版。

【請求項2】光二重化型感光層の露光後の引張特性が

(2) 破断伸び ϵ : 1.0% 以上

の特性を有することを特徴とする請求項1記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項3】光二重化型感光層が分子内に1個以上の水酸基および1個以上の光二重化可能構造を有する化合物を含有することを特徴とする請求項1または2記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項4】光二重化型感光層がバインダポリマを含有し、その割合が0.1～90wt%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項5】バインダポリマのガラス転移点(T_g)が 0°C 以下であることを特徴とする請求項4記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項6】該シリコーンゴム層が縮合反応性シリコーンゴム層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項7】該シリコーンゴム層が付加反応性シリコーンゴム層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の水なし平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は水なし平版印刷版原版に関するものであり、さらに詳しくは耐刷性に優れた水なし平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、シリコーンゴム層をインキ反発層として使用し、湿し水を用いずに平版印刷を行ったための印刷版が種々提案されている。

【0003】例えば、ボシ型感光性平版印刷版としては、特公昭54-26915号公報、特公昭55-23150号公報などにおいて、基板上に光重合性感光層とシリコーンゴム層とが積層された水なし平版印刷版、また特公平3-56622号公報、特開昭61-15365号公報などにおいて、基板上に光架橋性感光層とシリコーンゴム層とが積層された水なし平版印刷版などが提案されている。

【0004】また、オガ型感光性平版印刷版としては特公昭61-516号公報や特公昭61-54218号公報などにおいて、支持体上にオルトキノジエジ化合物を含む感光層とその上に接着層を介してシリコーンゴ

ム層を設けた水なし平版印刷版が、特公昭61-54218号公報などにおいて、感光層を感光層上にシリコーンゴム層を設けた水なし平版印刷版などが提案されており、実際に優れた性能を有するものとして知られている。

【0005】しかしながら、これら従来の平版印刷版は、感光層が比較的硬くて脆いため、特にオフセット転写印刷機など高速度回転で印刷する場合、版面に加える応力により、非面線部のシリコーンゴム層下の感光層に損傷が起こり、これが、シリコーンゴム層にまで拡大し、印刷物に汚れが発生するなどの問題が生じる。結果として、版の耐刷性不足という問題点があった。

【0006】これらの耐刷性を改良することを目的として、様々な検討がなされてきた。特開平1-54115号公報、特開平1-54116号公報などにおいては、基板と感光層の間にアクリル、バクシウレタンエラストマ、あるいはポリウレタンとシリコーン、フリンク樹脂を含有する柔軟なプライマ層を設けた水なし平版印刷版が提案されているが、いずれの場合も実用上十分な耐刷性が得られないだけでなく、感光層の特性をカバーするだけの十分なプライマ層膜厚が必要とされるため、プライマ層のキュア不足に起因するシリコーンゴム層割れや感光層割れ、さらにひどい場合にはプライマ層自体が基板から剥がれるといった問題があった。

【0007】シリコーンゴム層を厚くするという手法も試みられてきたが、それに伴う現像性の低下、さらにはインキマイレージの低下が問題となる。

【0008】特開平1-154115号公報、特開平1-154116号公報などにおいては、シリコーンゴム層を厚膜化し、それに伴うインキマイレージの低下をインキ着肉性物質の埋め込みなどによるセグ深度の調整でカバーしようとするものであるが、現像性の低下が発生し、またインキ着肉性物質の埋め込みなどという新たな行程が加わったことにより実用上扱いにくいという問題点があった。

【0009】特開平1-154115号公報において、インキ着肉層(感光層)を最上層に有する版を画像露光し現像した後、インキ反発層(シリコーンゴム層)を塗布し、その版をさらに現像することによって得られる厚膜のシリコーンゴム層を有する水なし平版印刷版が提案されている。しかしながら、この手法で得られた版は面線部のインキ着肉性が悪いという問題があるばかりでなく、感光層現像後のシリコーンゴム層を、一枚の版につき1回の現像と作業行程が多くなり実用でない。シリコーンゴム層の特性を向上させる検討もなされている。フラーの添加やポリジメチルシロキサンの高分子量化、また、特開平1-54116号公報においては、インキ反発性物質の硬化物をみみり微多量含有する水なし平版印刷版、特開平1-54117号公報においてはポリオルガノシロキサンを板にもつポリマーポリマをシリコ

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に少なくとも光二量化型感光層及びシリコーンゴム層をこの順に積層してなる水なし平版印刷版において、該光二量化型感光層の露光後の引張特性が

(1) 初期弾性率 : 5〜70N/cm² 以上

の特性を有することを特徴とする水なし平版印刷版原版。

【請求項2】該光二量化型感光層の露光後の引張特性が
(2) 破断伸び : 10%以上

の特性を有することを特徴とする請求項1記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項3】該光二量化型感光層が分子内に1個以上のケトン基および1個以上の光二量化可能構造を有する化合物を含有することを特徴とする請求項1または2記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項4】該光二量化型感光層がポリイマを含む有し、その割合が0.1〜60wt%であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項5】ポリイマポリマーのガラス転移点(T_g)が0℃以下であることを特徴とする請求項4記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項6】該シリコーンゴム層が縮合反応架橋性シリコーンゴム層であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の水なし平版印刷版原版。

【請求項7】該シリコーンゴム層が付加反応性シリコーンゴム層であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の水なし平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水なし平版印刷版原版に関するものであり、さらに詳しくは耐刷性に優れた水なし平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、シリコーンゴム層をインキ反発層として使用し、湿し水を用いずに平版印刷を行うための印刷版が種々提案されている。

【0003】例えば、ポジ型感光性平版印刷版としては、特公昭54-26923号公報、特公昭56-23150号公報などにおいて、基板上に光重合性感光層とシリコーンゴム層とが積層された水なし平版印刷版、また特公平3-556622号公報、特開昭61-153655号公報などにおいて、基板上に光架橋性感光層とシリコーンゴム層とが積層された水なし平版印刷版などが提案されている。

【0004】また、ネガ型感光性平版印刷版としては特公昭61-6155号公報や特公昭61-54218号公報などにおいて、支持体上にオレトキノンジアジリ化合物を含む感光層とその上に接着層を介してシリコーンゴ

ム層を設けた水なし平版印刷版が、特公昭57-154421号公報などにおいて、光敏感性感光層上にシリコーンゴム層を設けた水なし平版印刷版などが提案されている。使用上優れた性能を有するものとして知られている。

【0005】しかしながら、これらの水なし平版印刷版は、感光層が部分的に磨耗して、特にオレトキノン転写印刷機など高速度回転で印刷する場合、版面に加わる応力により、非画線部のシリコーンゴム層下の感光層に損傷が起こり、これがシリコーンゴム層にまで拡大し、印刷時に汚れが発生するなどの問題が生じる。結果として、版の耐刷性不足という問題点があった。

【0006】これらの耐刷性を改良することを目的として、様々な検討がなされてきた。特開平1-53415号公報、特開平1-53415号公報などにおいては、基板と感光層の間に天然タリウムとウレタンエラストマー、あるいはポリウレタンとシリコン・アクリル樹脂を含む柔軟なフライマ層を設けた水なし平版印刷版が提案されているが、いずれの場合も実用上十分な耐刷性が得られないだけでなく、感光層の特性をカバーするだけの十分なフライマ層厚が必要とされるため、フライマ層のキュア不足に起因するシリコーンゴム層剥離や感光層剥離、さらにひどい場合にはフライマ層自体が基板から剥がれるといった問題があった。

【0007】シリコーンゴム層を厚くするという手法も試みられてきたが、それに伴う現像性の低下、さらにはインキマイレージの低下が問題となる。

【0008】特開平1-154155号公報、特開平1-154155号公報などにおいては、シリコーンゴム層を厚膜化し、それに伴うインキマイレージの低下をインキ着肉性物質の埋め込みなどによるセル深度の調整でカバーしようとするものであるが、現像性の低下が発生し、またインキ着肉性物質の埋め込みなどという新たな行程が加わったことにより実用上扱いにくいという問題点があった。

【0009】特開平1-154154号公報において、インキ着肉層（感光層）を最上層に有する版を画像露光し現像した後、インキ反発層（シリコーンゴム層）を塗布し、その版さらに現像することによって得られる厚膜のシリコーンゴム層を有する水なし平版印刷版が提案されている。しかしながら、この手法で得られた版は画線部のインキ着肉性が悪いという問題があるばかりでなく、感光層現像後のシリコーンゴム層塗布、一枚の版につき2回の現像と作業行程が多くなり実用的でない。シリコーンゴム層の特性を向上させる検討もなされている。フーラーの添加やポリジメチルシロキサンの高分子量化、また、特開平2-52343号公報においては、インキ反発性物質の硬化物を多孔質膜層を有する水なし平版印刷版、特開平1-53415号公報においてはポリオルガノシロキサンを皮に多孔質コアを有するシリコ

シリコン層に含有する可溶性平版印刷版が提案されている。しかしながら、これらはいずれも耐擦性の向上こそなされているが、耐刷性の向上は行われておらず、さらにシリコーンゴム層が本発明にないためならぬ、インキ反応性を低下させるという問題があった。

【0010】特開昭59-113545号公報においては、感光層にアクリル酸誘導体共重合体を含有させたものが記載されているが、アクリル酸誘導体共重合体を感光層中に50重量%以上含有させると画像再現性やシリコーンゴム層との接着性を損なうという問題があり、また50重量%以下では耐刷性が不十分となると問題がある。

【0011】また、特開平5-20741号公報においては、感光層にカルボン酸ビニルエチル重合単位を有する高分子化合物を含有させたもの、特開平5-68244号公報においては、感光層にヒドロキシフェニルエタノールアミド誘導体共重合体を含有させたものが提案され、水系現像液で現像可能で耐刷性を改良する試みが開示されている。しかしながら、これらの版はプレートクリーナー等の版洗浄溶剤やインキ等に対する感光層の耐溶剤性が不十分であるため、画線部が印刷中に破壊されるだけでなく、非画線部の感光層が溶剤に侵されることによる耐刷性低下の問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはこれらの従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、感光層の引張特性を初期弾性率で、好ましくは破断伸度でも規定し柔軟化することによって、版の現像性・画像再現性・印刷特性・耐溶剤性などを低下させることなく、大幅に耐刷性の改善された水なし平版印刷版原版を提供することを見出し本発明に到達した。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の構成は以下の構成をとる。

【0014】基板上に少なくとも光二量化型感光層及びシリコーンゴム層をこの順に積層してなる水なし平版印刷版において、該光二量化型感光層の露光後の引張特性が

(1) 初期弾性率 $E: 5 \sim 70 \text{ kg/cm}^2$

の特性を有することを特徴とする水なし平版印刷版原版

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の構成について説明する。

【0016】本発明に用いられるシリコーンゴム層について説明する。

【0017】シリコーンゴム層は、ポリオルガノシロキサンに、必要に応じて架橋剤および触媒を添加したシリコーンゴム組成物を適当な溶媒で希釈したものを、該感光層上に塗布し、加熱乾燥して硬化させることによって

形成される。

【0018】本発明において好ましく用いられるシリコーンゴム組成物としては、湿熱硬化型の縮合反応架橋性のシリコーンゴム組成物が好ましく用いられる。

【0019】湿熱硬化型の縮合反応架橋性のシリコーンゴム組成物について説明する。

【0020】ここで用いられるポリオルガノシロキサンは、下記一般式(1)で示される線状ポリオルガノシロキサンを意味する。また、本発明に言うシリコーンゴム組成物とは、該ポリオルガノシロキサンを適当な溶媒に溶かして溶液としたもの、架橋剤や触媒などとともに混合した未硬化（未コム化）の溶液組成物を意味し、一方、シリコーンゴムとは該シリコーンゴム組成物を適当な硬化条件下で架橋反応させ、コム化した硬化生成物を意味する。

【0021】

【化1】



(ここで、 n は1以上の整数、 R_1 、 R_2 は炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基、アミノアルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基、シアノアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基、アリロキシ基、フラルキル基、または水素原子・水酸基の内から選ばれる基であり、同一であっても異なってもよい。また、鎖末端もしくは側鎖のかたを分子鎖中に少なくとも一つ以上の水酸基を有する。)

本発明に好ましく用いられる縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物としては、上記の一般式(1)で示される線状ポリオルガノシロキサンの有機溶剤溶液に、架橋剤および必要に応じて触媒が添加された、いわゆる室温（低温・湿熱硬化型）の形態をとる。該シリコーンゴム組成物を構成する上で用いられる架橋剤としては、下記一般式(2)で示されるようなアセトキシシラン、γ-ブトキシシラン、アルコキシシラン、アミノシラン、アミノトシランなどが好ましく用いられ、通常、分子鎖中に少なくとも一つ以上の水酸基を有する線状ポリオルガノシロキサンと反応して、それぞれ脱酢酸、脱オキシム、脱アノール、脱アミン、脱アミドなどの形式で縮合反応で架橋する架橋剤が単一または混合された形、もしくは混合物の形で用いられる。

【0022】特に本発明においては、アセトキシシラン、γ-ブトキシシラン、アルコキシシランなどが好ましく用いられる。

【0023】

【化2】

[illegible]

【００２５】本発明に好ましく用いられる縮合反応架橋性ポリコーンカム組成物は一般的形態としては次のようなものが好まる。

架橋剤の単体もしくはその縮合物の具体例としては、次のようなものがある。テトラエトキシシラン、テトラエトキシラン、メチルトリアエトキシシラン、エチルトリアエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルトリアエトキシシラン、エチルトリアエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、テトラアミノプロピルトリアエトキシシラン、 γ -（β-アミノエチル）-α-アミノプロピルトリアエトキシシラン、 γ -（β-アミノエチル）-α-アミノプロピルトリアエトキシシラン、 γ -（β-アミノエチル）

- また本発明の効果を有効に発現する上で、架橋剤および触媒を下記組成範囲とする縮合反応架橋性のシリコーン

- 本発明においては、上記に示した縮合反応架橋性のシリコーンゴム組成物反応させて形成した縮合反応架橋性シリコーンゴム層のみならず、付加反応性シリコーンゴム層を用いることもできる。このような付加反応性シリコーン

- コンクリート層を形成するためには、例えば次のようなシリコンガスを組立物を用いることができる。

ポリサルカシニキシンでエチレン性不飽和と二重結合を
 含なくとも二個以上有するものとしては、エチレン性不
 飽和結合は末端あるいは中間に有機基とどちらに存在し
 てもよく、両方に存在してもよい。両末端にエチレン性
 不飽和結合を有する場合には、一般式(1)で表される
 構造のものに限定して用いられる。

【例 2】分子内にエチレン性不飽和結合と反応しうる化合物としては、エチレン性不飽和結合と反応しうるものであれば特に限定されないが、シクロペンタジエンの酸塩基反応性を十分に引き出すためには適当な分子量のシロキサン構造のものの方が好ましい。

【0030】また、付加反応触媒としては、主として白金触媒、とりわけ白金錯体触媒有機や白金触媒などが好んで用いられる。

【例3-1】また、本発明のこれらのシリコーンガム組成物には、該シリコーンガム組成物によって形成されたシリコーンガム層を適度に補強する目的で、未知のフィラーや無機粒子、ケイ酸バルなどを添加したり、架橋性官能基を有さない公知の反応性シリコーンオイルを少量添加することも可能である。

【例題2】これらのシリコーンポリマー組成物を希釈、溶解する溶媒としては、ヘキサフィン系炭化水素、イソパラ

[illegible]

【0055】本発明の特徴は、計光二量型感光層の露光後の引張特性が、

の物性を有し、好ましくは

の物性を有し、適度な柔軟性を有することにある。

【0037】上記の初期弾性率が 1.5 kgf/mm^2 未満の場合は感光層がベタつき印刷時にヒビ割れの原因になる。

【0039】初期弾性率が75 kgf. mm²より大きく、破

(4) 必要に應じ、无増忌明

【0044】かかる光二量化可能構造としては、例えば

[illegible]

【おまけ】 味噌汁の製法：すなわち、米露光の水。

【0042】測定方法「テンシロンR TM-1」
0」(オリエンテック(株)製)を用い、引張速度20
0mm/分で、試験繰り返し数4回でJ1S-K630
1に準じて行なった。本発明に用いられる光二量化型感
光層とは、分子内に光二量化可能構造を有し、光照射に
より二量化する化合物を含有する感光層をいう。例えば
以下に示すような組成を有するものが挙げられる。

【0043】

化合物中あるいは化合物末端ないしは側鎖に下記一般式
(3)～(10)で示される構造を有するものを挙げる
ことができる。

【化3】

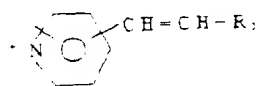
1-: 0のアルキル基、アリコキシ基、アミノ基、アル

ニチロニルベンジル基、アジロニル基、アロニル基、シアノ基、アジロ基を含有しても良い。R₁は水素または炭素数1〜10のアルキル基を示す。R₂は水素または炭素数1〜10のアルキル基、アロニル基、アル

ニチロニル基、シアノ基を示す。R₃は1〜10の整数を示す。

【化4】

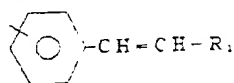
【化5】



(4)

(R₁はR₂と同様である。)

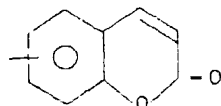
【化6】



(5)

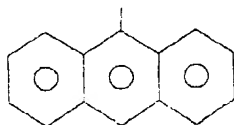
(R₁はR₂と同様である。)

【化6】



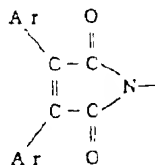
(6)

【化7】



(7)

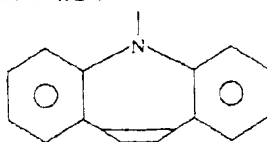
【化8】



(8)

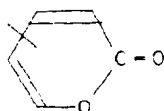
(Arはアリール基を示す。R₄は水素、ハロゲン、炭素数1〜10のアルキル基、シアノ基を示す。)

【化9】



(9)

【化10】



(10)

が有する構造を有する化合物として、たとえばケイ皮酸エステル、β-ナフチルアクリル酸エステル、α-シアノケイ皮酸エステル、p-アジロケイ皮酸エステル、β-スチリルアクリル酸エステル、α-シアノ-β-スチリルアクリル酸エステル、p-フェニレンシアクリル酸エ

テル、p-(2-ベンゾイルビニル)-ケイ皮酸エステル、β-ナフチルアクリル酸エステル、シンナミリテンビル酸エステル、α-メチル-β-スチリルアクリル酸エステル、α-フェニル-β-スチリルアクリル酸エステル、α-シアノ-β-スチリルアクリル酸エ

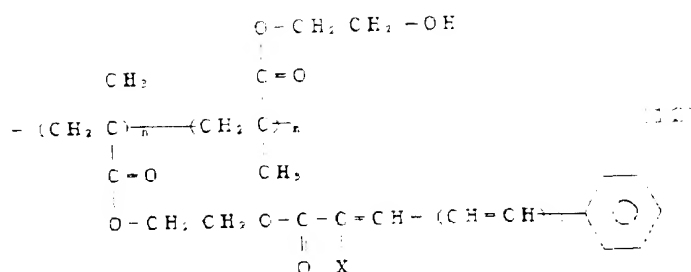
【2047】同一分子の二以上の水酸基を有する糖、



【0051】たとえば、エポキシ化合物としては、アル
コール、多価アルコールのグリシシルエーテル、モノカ
ルボン酸、多価カルボン酸のグリシシルエステル、グリ
シシルアミン化合物等が使用でき、たとえばジエチレン
グリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロ
パントリグリシシルエーテル、ペンタエリトリールト
リグリシシルエーテル、ソルビールトリグリシシルエ
ーテル、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、 α 、 ω -ブー
テン-1,3-ジオールグリシシルアミン(メチル)ジクロロキサ
ン、 α 、 ω -ブーテン-1,3-ジオールグリシシルアミン(メ
チル)ペンゼン、グリシジル(メタ)アクリレート、グリ

(1993)

【4.1.2】



(n, mは1以上の整数、1は0～5の整数であり、Xは水素あるいはシロ基である。)

(5) 同一分子内に反応性のハロゲンおよび水酸基を有する化合物と光二量化可能基を有するカルボン酸塩との反応生成物。

【0057】たとえば、 γ -クロロエチル（メタ）アクリレートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの共重合体と（2）で示したカルボン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム各塩との反応性生物等である。

【0058】(6) 過剰の多価アルコールと光二量化可能基を有するアルデヒドを反応せしめて得られるアセタール。

【0059】たとえば、過剰のペンタエリスリトールとケイ酸アルデヒドを反応性生物等である。

【0060】以上代表的な合成処方を書いたが、これらに限定されるものではなく、従来知られている光二量化型感光性樹脂の合成に関する文献中に示される光二量化可能構造の導入手法は本発明の光接着成分としての同一分子内に水酸基および光二量化可能構造を有する化合物の合成処方にも広く適用できるものである。すなわち従来知られている水酸基の導入処方とこれら文献に示される光二量化可能基ないし構造の導入処方を組み合わせて本発明の光接着層成分の合成を行うことができる。光二量化型感光性樹脂の合成に関する文献の要約としては、たとえば、シーエムシー社1979年発行、R&Eレポート、R67、感光性樹脂の合成と応用、p1～93、大1章フォトポリマーの合成、加藤政雄、西久保忠臣著などがある。このように同一分子内に1個以上の水酸基および1個以上の光二量化可能基あるいは光二量化可能構造を有する化合物であるならば本発明の目的に広く利用できる。これらは単独あるいは2種以上の化合物を混合して使用できる。

【0061】また、水酸基を有せずに、光二量化可能基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーを使用することもできる。シリコーン・ゴム層が縮合反応架橋性である場合には水酸基を有しつつ光二量化可能構造を有する化合物と併用することが好ましく、シリコーン・ゴム層が加水反応性である場合には、水酸基を有しつつ光二量化可能構造を有する化合物を単独で用いてもよいし、水酸基を有しつつ光二量化可能構造を有する化合物を単独でもよいし、両方を併用して用いてもよいし、水酸基を有

しつつ光二量化可能構造を有する化合物と水酸基を有しつつ光二量化可能構造を有する化合物とを使用することは、特に光接着成分として同一分子内に水酸基および光二量化可能構造を有するモノマーないしオリゴマも比較的低分子量を使用する場合に適している。ここに使用される光二量化型感光性樹脂は、形態保持性、機械的強度を高め、同時に高感度化に寄与するものである。

【0062】また逆に本発明の光二量化型感光層の柔軟性を高める等の目的で、水酸基を有しない光二量化可能構造を有するモノマー、オリゴマ、ポリマーの使用も可能である。

【0063】本発明のハイネタポリマーについて説明する。

【0064】本発明における形態保持の機能を果たすハイネタポリマーとしては、有機溶媒可溶かつフィルム形成能のあるものであれば基本的には制限を受けないが、該ポリマーのガラス転移温度(T_g)が0℃以下のポリマー、コポリマーを用いることが耐熱性の点から好ましい。

【0065】ガラス転移温度(T_g: glass transition temperature)とは、無定型高分子材料の物性がガラス状態からゴム状態に（またはその逆に）変化する転移点（温度）のことをいう。転移点を中心とする比較的狭い温度領域においては、弾性率ばかりでなく、膨張率、熱容量、屈折率、拡散係数、誘電率などの諸性質も大きく変化する。そのため、ガラス転移温度の測定は体積（比重）—温度曲線、熱分析（DSC、DTA等）による熱容量測定、屈折率、拡散率、このような物質全体としての性質を測定するものと、力学的（動的粘弾性等）および誘電的損失正接、NMRスペクトルのような分子運動を反映する量を測定するものがある。慣習的にはディラトメータ(dilatometer)を用いて、試料の体積を温度を上昇しながら測定し、体積—比重—温度曲線の勾配が急に変化する点として決定される。

【0066】以下にハイネタポリマーとなり得る代表的なポリマー類について具体的に述べるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0067】(1) ヒニルポリマー類

以下に示すような単量体およびそれらの誘導体から得られるポリマー、およびコポリマー。

【0068】例えば、エチン、プロピレン、1-ブチン、スチレン、ブタジエン、イソプレン、塩化ビニル、

【0-73】は、ガラス転移温度 T_g 以下のポリメタクリレート系としては、ポリ（メチルメタクリレート）は、

【0115】次に本発明における水なし平版印刷版の製造方法について説明する。基板上に、ガラスコーティング、エポキシコーティング、アクリルコーティングなどの通常のコーティングあるいはホニラーのような回転塗布装置を用い、必要に応じて、感光剤或物を塗布し、0.5～10分、数分間硬化した。次に、感光剤或物塗液を塗布、5分～15分間の温度で数分間乾燥および必要に応じて熱処理をし、その上にシリコン化合物物を塗布し、5分～15分間の温度で数分間熱処理してゴム硬化させて形成する。しめるうちに、必要に応じて保護フィルムをラミネートする。

【0116】次に本発明で言う水なし平版印刷版の露光現像工程について説明する。

【0117】本発明で言う水なし平版印刷版は、好ましくはポジ、フワーキング用の版材として用いられる。該版材は真鍮密着されたホニフィルムを通じて、通常の露光光源により画像露光する。この露光工程で用いられる光源としては、例えば高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯などが挙げられる。このような通常の露光を行なったのを版面を下記に説明する現像液を含んだ現像ヘッドやブラシでこすると、非露光部のシリコンゴム層が除去されて感光層が露出し、（インキ受容部、画線部）が露出し刷版となる。

【0118】本発明で用いられる現像液としては、公知のものを使用でき、感光層を適当に溶解もしくは膨潤させるものが好ましい。例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサ、ヘプタ、オクタ、ノルボルネン、イソオクタ、E、H、G）、ESSの製ノバカラ、（炭素化合物の商品名）、カソリン、灯油など）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン、など）、ハロゲン化炭化水素類（トリクレンなど）などの少なくとも1種類以上の混合溶媒に下記の極性溶媒を少なくとも1種類添加したものが好ましく用いられる。

【0119】アルコール類、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリブチレングリコール、ポリブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ヘキシルグリコール、ジエチル、1,3-ヘキサメチル、など。

エーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノエチル、キシレンエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブチレングリコールモノメチルエーテル、トリブチレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサ、

テトラセロコランなど。

ケトン類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルアセトンアルコールなど。

エステル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、など。

カルボン酸（2-エチル酢酸、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、オレイン酸、ラウリン酸など）。

また、上記の有機溶剤系現像液組成には水を添加したり、公知の界面活性剤を添加することも自由に行なわれる。また、さらにアルカリ剤、例えば炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、クイ酸ナトリウム、クイ酸カリウム、水酸化カリウム、サウ酸ナトリウムなどを添加することもできる。

【0120】またこれらの現像液にはクリスタルバイオレット、ピクトリアビュアフルー、アストラゾレン、ドなどの公知の塩基性染料、酸性染料、油溶性染料を添加して現像と同時に画像部の染色化を行なうことができる。

【0121】また、本研究に用いられる水なし平版印刷版を現像する際には、例えば東レ（株）にて市販されているような自動現像機を用い、上記の現像液で版面を前処理した後に水噴霧などでシェーシなから回転ブラシで版面を掃ることによって、好適に現像することができる。また、上記の現像液に代えて、温水や水蒸気を版面に噴霧することによっても現像が可能である。

【0122】

【実施例】以下に実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0123】合成例1

ジプロピレングリコールシクロシハエーテル（ナガセ化学工業（株）製のテナコールEX-941、12、3部、 α -シアノ（ノルボルネン）アクリル酸20、1部、トリフェニルメチルアミン10、5部をトルエン15部、メチルイソブチルケトン15部の混合液に添加し、80℃で1時間攪拌加熱して化合物（A）を得た。

【0124】合成例2

トルエン、10部（ α -シアノ（ノルボルネン）アクリル酸を混合し、加熱、攪拌しながら過剰に塩化チオニルを逐下して、 α -シアノ（ノルボルネン）アクリル酸クロライドを合成した。母媒を減圧留去して黄色結晶を得た。これをメチルイソブチルケトン50部に溶解した。ジプロピレングリコール9、5部とメチルイソブチルケトン10部が溶媒への冷下はめきりと加えたのち、脱塩酸剤としてシリシ9.5部を降ろし加えてエステル化を

た。エポキシ樹脂成分に、メチルイソブチルケトンの一部を留去したのを、稀塩酸で処理して得られた固体をメタノールから再結晶して、化合物A、アロピレンタリコール、モノ- α -シアノエーテル、スチレン、マタクリレートを得た。

【0125】合成例3

クリルメタクリレート14部、ケイ素酸14部、トリエチルアミン5部をトルエン100部、メチルイソブチルケトン100部の混合液に溶解し、ヒドロキノン0.2部を加えて80℃で16時間攪拌加熱した。反応後、エポキシ樹脂減圧下で低沸点化合物を留去した。次に、300部の水に投入して分離したオイル状物質をエーテルで抽出し、これを無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して減圧下でエーテルを留去して、淡黄色油状物質を得た。

【0126】この油状物質2.2部、ラウリルメタクリレート1.1部、トルエン2.2部、メチルイソブチルケトン1.1部、アソビスイソブチルニトリル0.2部を混合した溶液をトルエン20部、メチルイソブチルケトン1.1部の80℃攪拌混合液に1時間で滴下した。この溶液を更に80℃で6時間攪拌加熱し、その間にアソビスイソブチルニトリル0.2部を4回に分けて追加添加した。

【0127】このようにしてアロピレンタリモノヒドロキノン-アロピレンタリメタクリレートとラウリル

<固形成分：塗布濃度1.2%>

- (1) ポリウレタン樹脂 (サンプレレンLQ-SZ1S (三洋化成工業(株)製) 7.5重量%
- (2) プロパノイソシアネート (タケネー E830 (武田薬品(株)製) 1.5重量%
- (3) エポキシ 尿素樹脂 1.0重量%

<溶剤成分>

(4) ジメチルホルムアミド

続いてこの上に、下記の組成を有する光二量化型感光性

<固形成分：塗布濃度1.5%>

- (1) ポリウレタン樹脂 (サンプレレンLQ-110 (三洋化成(株)製) 2.5重量%
- (2) 合成例1で得られた化合物A 7.0重量%
- (3) ミセラー氏ケトン 4.5重量%
- (4) ビクトリアビュアブルーBOHナフタレンスルホン酸塩 0.5重量%

<溶剤成分>

(5) アロピレンタリコールモノエーテル

続いて、この感光層の上に下記組成の縮合反応架橋性シリコーンゴム層組成物をバーコートで塗布し、115

<固形成分：8%>

- (1) 両末端が酸基ナリジメチルシロキサン (重量度~700) 94.99重量%
- (2) メチルトリアセトキシラン 5重量%
- (3) ジブチルジシロレート 0.01重量%

メタクリレートは共重合成分で溶液を得た。これをエーテル溶液中に再沈、乾燥して共重合成分を除去した。

【0128】合成例4

クリルメタクリレート15部、アロピレンタリモノヒドロキノン5部、トリエチルアミン5部、アソビスイソブチルニトリル0.2部をトルエン50部、エチルセソルブ50部の混合液に添加し、80℃で18時間攪拌加熱して、アロピレンタリモノヒドロキノン-アロピレンタリメタクリレート溶液を得た。

【0129】この溶液に、ラウリルメタクリレート1.1部、トルエン5.0部、エチルセソルブ5.0部にアソビスイソブチルニトリル0.6部を添加し、80℃で窒素気流下、6時間重合させた。その間にアソビスイソブチルニトリル0.3部を4回に分けて添加して重合を完了させた後、1.5-ジメチルフォルムアミド6.0部添加希釈してホリマ溶液(D)を得た。

【0130】実施例1

通常の方法で脱脂した厚さ0.3mmのアルミ板(住友軽金属(株)製)に、下記のプライマー組成物を塗布し、200℃で10分間熱処理して5g/m²のプライマー層を塗設した。

【0131】

組成物を120℃、1分間乾燥して3g/m²の感光層を塗設した。

【0132】

10分間加熱硬化して12g/m²のシリコーンゴム層を塗設した。

【0133】

の溶剤成分は、

・4-メチルイソブチレン

上記の成分として得られた積層板は、厚さ1.5ミクロンの片面ポリ塩化二亜伸伸部、アクリルシロキサンをコート化されていない面がシリコーンゴム層と接するものにしてカレンダーローラーを用いてラミネートし、半導体の水なし平板印刷版原版を得た。

【0134】画像評価は20ミクロン（インチ）〜9.5%の網点を有するポリシロキサンと化学濃度差0.15であるクレアケール（G.I.S.）を張込み厚のポリエスチルフィルム上に張込み、メアーク社製（F203）KDS ULTRA-HUS PHOTOPLATENAKER 真空露光機を用いて、30秒間真空密着したものを30カウント露光し、テミネートフィルムを剥離した。

【0135】その後、T.W.I.:160K（東レ（株）製：自動現像機）を用い、液温40度のP.P.F.（東レ（株）製：自動現像機用処理液）中で1分間前処理し、回転ブラシを用いて液温25度純水中にて未露光部のシリコーンゴム層を剥離除去し刷版とした（処理速度100cm/分）。

【0136】耐刷性評価は、得られた印刷版をオフセット輪転印刷機（SYSTEM35W（L.R-435W）：小森印刷機械（株）製）に装着し、A2コート紙（62.5kg/箱）を用いて10000回転/時間の回転速度で印刷し、耐刷性は版面のシリコーンゴム層の

・固形成分（塗布濃度1.5%）

（1）合成例3で得られた共重合ポリマ粉末（C）

（2）ローニトロアセナフテン

（3）クリスタルバイオレット

光二量型感光層の上にシリコーンゴム層、保護フィルムを、実施例1と同様の方法で設け、印刷版原版を得た。実施例1と同様の方法で露光、現像し印刷刷版を得た後、実施例1と同様の方法で耐刷性テストを行った。

【0142】この実施例に用いた感光層の引張特性は、下記の通りであった。

【0143】

初期弾性率：30kgf/mm²

・固形成分（塗布濃度1.5%）

1. 合成例4で得られたオリマ溶液（E）をN、N-ジメチルホルムアミド

で固形成分濃度1.5%に調整した溶液

2. カリヤイ皮酸ビニル

3. ローニトロアセナフテン

4. メチルイソブチルケトン

上記光二量型感光層の上にシリコーンゴム層、保護フィルムを、実施例1と同様の方法で設け、印刷版原版を得た。実施例1と同様の方法で露光、現像し印刷刷版を得た後、実施例1と同様の方法で耐刷性テストを行った。

【0145】この実施例に用いた感光層の引張特性は、下記の通りであった。

損傷状態および印刷時の汚れの目視判定し、版交換が必要となる印刷枚数を指標とした。

【0137】この実施例に用いた感光層の引張特性は下記の通りであった。

【0138】

初期弾性率：20kgf/mm²

破断伸度：70%

実施例2

実施例1において光二量型感光層成分として、化合物Aの代わりに合成例2で得られた化合物Bを使用して、同様に印刷版原版を得た。実施例1と同様の方法で露光、現像し印刷刷版を得た後、実施例1と同様の方法で耐刷性テストを行った。

【0139】この実施例に用いた感光層の引張特性は、下記の通りであった。

【0140】

初期弾性率：40kgf/mm²

破断伸度：60%

実施例3

アルミ板上に実施例1と同様のプライマ層を設けた。続いてこの上に、下記の組成を有する光二量型感光性組成物を120℃、1分間乾燥して3g/m²の感光層を塗設した。

【0141】

9.4重量%

5.5重量%

0.5重量%

破断伸度：80%

実施例4

アルミ板上に実施例1と同様のプライマ層を設けた。続いてこの上に、下記の組成を有する光二量型感光性組成物を120℃、1分間乾燥して5g/m²の感光層を塗設した。

【0144】

【0146】

初期弾性率：40kgf/mm²

破断伸度：50%

比較例1

アルミ板上に実施例1と同様のプライマ層を設けた。続いてこの上に、下記の組成を有する光二量型感光性組成物を120℃、1分間乾燥して3g/m²の感光層を

塗設した。

【0147】

(1) トーフェニレンシヤク(ル酸エステルと)、4-シクロキシニルオキシシクロヘキサンとの1:1重縮合による感光性不飽和ポリエステル

20重量%

5重量%

0.5重量%

129.5重量%

100重量%

(2) 5-ベンゾイルアセチン

(3) クリスタルバイオレット

(4) エチルセコソルファセテート

(5) メチルニチルケトン

上記光二量型感光層の上にシリコーンゴム層、保護フィルムを、実施例1と同様の方法で設け、印刷版原版を得た。実施例1と同様の方法で露光、現像し印刷版を得た後、実施例1と同様の方法で耐刷性テストを行った。

【0148】この実施例に用いた感光層の引張特性は、下記の通りであった。

【0149】

<固形分：S%>

(1) 両末端ビニル基ポリジメチルシロキサン(数平均分子量100,000)

100重量%

(2) $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{30}(\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

3重量%

(3) 塩化白金酸

0.1重量%

<溶剤成分>

(4) アイスパーE

この実施例に用いた感光層の引張特性は、実施例4と全く同じであった。

初期弾性率 : 9.0 kgf/mm²

破断伸度 : 8%

実施例5

実施例4において、シリコーンゴム層組成物を以下のように変更して、同様に印刷版原版を得た。実施例4と同様の方法で露光、現像し印刷版を得た後、実施例4と同様の方法で耐刷性テストを行った。

【0150】

【0151】表1に感光層の引張特性と印刷版の画像再現性および耐刷性を示した。

【0152】

【表1】

表 1

実験番号	感光層引張特性 (kgf/mm ²)	耐刷性 (万枚)	画像再現性 (%)
実施例1	2.0	100	2~98
実施例2	4.0	70	2~98
実施例3	3.0	80	2~98
実施例4	4.0	70	2~98
比較例1	9.0	15	2~98
実施例5	4.0	65	2~98

【0153】

【発明の効果】本発明は基板上に少なくとも光二量型感光層及びシリコーンゴム層をこの順に積層してなる水なし平版印刷版原版において、該光二量型感光層の露光後の引張特性が

(1) 初期弾性率 : 5~7.5 kgf/mm²、好ましくは

(2) 破断伸度 : 10%以上

の物性を有するものとし、感光層が柔軟化されたため、画像再現性に優れかつ耐刷性に優れた水なし平版印刷版原版を提供することができる。